

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 1998 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04975723

ANTIOXIDATION PREPARATION

PUB. NO.: 07-268323 [JP 7268323 A]

PUBLISHED: October 17, 1995 (19951017)

INVENTOR(s): MINOSHIMA RYOICHI  
HASEGAWA KIYOSHI

2 APPLICANT(s): NISSHIN OIL MILLS LTD THE [330288] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 06-087945 [JP 9487945]

FILED: April 01, 1994 (19940401)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide an antioxidation preparation consisting of a composition composed of a specific polyamine and an oil and fat, capable of keeping the stability and antioxidation effect over a long period and useful e.g. for preventing the deterioration of the quality of feeds, foods, etc., especially those containing a highly unsaturated fatty acid.

CONSTITUTION: This antioxidation preparation is an oil and fat composition containing (A) one or more substances selected from spermine, spermidine and putrescine and (B) an oil and fat (preferably soybean oil, rapeseed oil, corn oil or medium-chain fatty acid triglyceride). The amount of the component A is preferably 0.01-70wt.%, especially 2-10wt.% based on the total oil and fat composition. The content of spermidine is preferably  $\geq 30$ wt.% and the sum of spermine and spermidine is preferably  $\geq 50$ wt.%. The composition is preferably further incorporated with tocopherol and/or an L-ascorbic acid fatty acid ester. An emulsified composition produced by emulsifying the above composition as the oil phase and ascorbic acid, etc., as the water phase is also useful as an antioxidation preparation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 6 8 3 2 3

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 17 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C09K 15/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 8 7 9 4 5

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 4 月 1 日

(71) 出願人 000227009

日清製油株式会社

東京都中央区新川 1 丁目 23 番 1 号

(72) 発明者 袁島 良一

神奈川県横浜市瀬谷区ニッ橋町 4767

(72) 発明者 長谷川 清

神奈川県横浜市磯子区中原 1-4-7

(54) 【発明の名称】 抗酸化製剤

(57) 【要約】

【目的】 スペルミン、スペルミジンおよびプトレスシンで示されるポリアミン類の保存安定性を改良し、その抗酸化力を長期間維持でき、抗酸化力の高い抗酸化製剤を提供する。

【構成】 上記ポリアミン類と油脂とさらに好ましくはトコフェロールまたは／およびＬ-アスコルビン酸脂肪酸エステルとを含有してなる油脂組成物とする。また該油脂組成物と水とさらに好ましくはＬ-アスコルビン酸、その塩、蛋白質およびペプチドからなる群より選ばれる少なくとも１種とを含有してなる乳化組成物とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スペルミン、スペルミジンおよびプトレスシンの1種または2種以上と油脂とを含有してなる油脂組成物であることを特徴とする抗酸化製剤。

【請求項2】 油脂組成物がトコフェロールまたは／およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルを含むものである請求項1に記載の抗酸化製剤。

【請求項3】 請求項1または2に記載の油脂組成物もしくはその構成成分を油相とし、これと水相とを乳化してなる乳化組成物であることを特徴とする抗酸化製剤。

【請求項4】 水相がL-アスコルビン酸、その塩、蛋白質およびペプチドからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである請求項3に記載の抗酸化製剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリアミン類の1種であるスペルミン、スペルミジンまたはプトレスシンの安定性や抗酸化効果の持続性を増すために作成された組成物からなる抗酸化製剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 プトレスシン  $[NH_2(CH_2)_7NH_2]$ 、スペルミジン  $[NH_2(CH_2)_9NH(CH_2)_7NH_2]$ 、スペルミン  $[NH_2(CH_2)_9NH(CH_2)_7NH(CH_2)_7NH_2]$  はポリアミン類の一種であり、さけ等の魚類の白子、動物の精液等に微量に含有されており、これらの抽出物について各方面でいろいろな研究がなされている。

【0003】 このうち、ポリアミン類の抗酸化性についての報告（ジャーナル オブ ジアメリカン オイル ケミスト ソサエティ：JAOCS、Vol. 68、No. 6、P. 353～358、1991年）では、プトレスシン、スペルミン、スペルミジン等のポリアミン類について、高度不飽和脂肪酸を含む魚油等に直接これらを添加し、ランシマット法により70～100℃における抗酸化効果を $\alpha$ -トコフェロール、エトキシキン（6-エトキシ-1，2-ジヒドロ-2，2，4-トリメチルキノリン）、BHA（2，（3）-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール）等と比較したところ、スペルミンは従来強力な抗酸化剤として知られていたエトキシキンの3倍強の抗酸化力があったとしている。

【0004】 しかしながら、これらポリアミン類の中でとくにスペルミンおよびスペルミジンは、それ自体が化学的に不安定であり、二酸化炭素や酸素により急速に分解され、抗酸化効力が減少していく。一方、スペルミンおよびスペルミジンを塩酸塩等の塩型に変換すれば、化学的安定性は増すが、これらのものはもはや抗酸化能や種々の活性をもたない。したがってスペルミンおよびスペルミジンは、強力な抗酸化活性等を有するにもかかわらず、これを長期間にわたり保存することや抗酸化力を

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、スペルミンおよびスペルミジン等のポリアミン類の保存安定性を改良し、その抗酸化力を長期間持続させることができ、また抗酸化力の高い抗酸化製剤を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を行ったところ、スペルミン、スペルミジン等を油剤または乳剤の形態にした組成物となすことにより、二酸化炭素や酸素等によるスペルミン、スペルミジン等の分解を抑制することができ、長期間の保存が可能となり、抗酸化力を長期間持続することが可能となるという知見を得た。さらに、かかる油剤または乳剤にトコフェロール、L-アスコルビン酸、その塩またはその脂肪酸エステル、蛋白質、ペプチド等を添加することにより、さらに抗酸化力を強めることができ、上記の目的が達成されることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

【0007】 すなわち本発明の要旨の第1は、スペルミン、スペルミジンおよびプトレスシンの1種または2種以上と油脂とを含有してなる油脂組成物であることを特徴とする抗酸化製剤であり、第2は該油脂組成物もしくはその構成成分を油相とし、これと水相とを乳化してなる乳化組成物であることを特徴とする抗酸化製剤である。なお、前記油脂組成物はトコフェロールまたは／およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルを、また前記水相はL-アスコルビン酸、その塩、蛋白質およびペプチドからなる群より選ばれる少なくとも1種を、各々適宜に含有してなるものを含む。以下、本発明について詳述する。

【0008】 まず本発明では、ポリアミン類としてスペルミン、スペルミジンおよびプトレスシンを対象とするが、以下の説明では、単にスペルミン等と表現することがある。これらのポリアミン類は、さけ等の魚類の白子や牛、豚等の動物の精子より抽出するか、化学合成するか、あるいは酵素や微生物を用いた生化学的合成等の手段により作成することができる。なお、これらのポリアミン類には市販品（例えばSIGMA社製）があるので、容易に入手でき、至便である。

【0009】 本発明の第1の抗酸化製剤は、スペルミン等と油脂とを含有してなる油脂組成物である。ここで油脂の種類はとくに限定されるものではないが、常温にて液状を呈する油脂が使用にあって簡便である。本発明に適用できる油脂の具体例として大豆油、菜種油、コーン油、サフラワー油、綿実油、ヒマワリ油、パーム油、アマニ油、カカオ脂、シア脂、オリーブ油等の植物油脂や牛脂、ラード等の動物性油脂があり、魚油を用いることも可能であり、また炭素数6～10の直鎖脂肪族の

(株)製、商品名:ODO)、アセチンファット(酢酸トリグリセリド)、オレイン酸トリグリセリド等をあげることができる。このうち大豆油、菜種油、コーン油、中鎖脂肪酸トリグリセリドが好ましい。かかる油脂類は単独または混合して用いることができる。

【0010】油脂組成物に配合するスペルミン等の量は油脂組成物全量に対して0.01~70重量%、より好ましくは0.1~50重量%、最も好ましくは2~10重量%である。0.01重量%未満では本発明の油脂組成物を抗酸化剤として使用するうえで抗酸化効果が小さく、逆に70重量%を超えて配合しても均一な溶解ないし分散状態の油脂組成物が得られず、配合量に見合う抗酸化力を発揮しにくくなり、不経済である。スペルミン、スペルミジンおよびプトレスシンのうちの2種もしくは3種を併用する場合のこれらの割合は特に限定されるものではなく、スペルミン>スペルミジン>プトレスシンの順に抗酸化力が強い点を考慮すれば種々の混合比率のものが利用できるが、実用的な抗酸化剤を得るためにはこれら2種もしくは3種の混合物中のスペルミン含量を30重量%以上、またはスペルミンとスペルミジンの合計含量が50重量%以上とすることが望ましい。

【0011】なお、この油脂組成物にトコフェロールを0.001~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、または/およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルを0.001~10重量%、好ましくは0.05~5重量%添加すると該油脂組成物の抗酸化力はさらに高まる。ここにトコフェロールは、D体、L体またはDL体の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ および $\delta$ -トコフェロールの単独もしくは任意の混合物でよく、天然物由来のものまたは合成品を使用できる。 $\delta$ -トコフェロール含量の高いものが望ましいが、実用的には大豆油、小麦胚芽油、菜種油等の植物油脂を脱臭精製する際の副産物から濃縮されるD体の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ および $\delta$ -トコフェロールの少なくとも1種を含む混合トコフェロールが好適であり、あるいはこれらの分画物、合成フィトールから調製されるDL体の $\alpha$ -トコフェロール等でもさしつかえない。かかるトコフェロールが油脂との混合物であっても支障はない。また、L-アスコルビン酸脂肪酸エステルとしては、L-アスコルビン酸のバルミチン酸あるいはステアリン酸エステルが市販されており、これらが好適である。

【0012】本発明の油脂組成物を調製するには、スペルミン等を、あるいはこれとトコフェロールまたは/およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルとを、そのままもしくはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、エーテル等の溶媒に予め溶解させた後に前記油脂に添加し、常温にてもしくは約50℃に加温し、ミキサーやブレンダー等の適当な攪拌機あるいは混合機を用いて、50~5000rpmの回転数で攪拌して均一に溶解ないし分散させ、必要に応じて減圧にて脱溶媒すればよい。

お最終製品の性状を調整するため、要すれば油溶性の12-ヒドロキシステアリン酸等の増粘剤、キャンドリラワックス、カルナウバワックス、パラフィンワックス等のワックス類、着色剤、香料等を配合してもよい。かくしてスペルミン等と油脂とを含有してなる油脂組成物、さらにはトコフェロールまたは/およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルを含有する該油脂組成物が得られる(本発明の第1の抗酸化剤)。

【0013】次に、本発明の第2の抗酸化剤は、前記油脂組成物もしくはその構成成分を油相とし、これと水相とを乳化してなる乳化組成物である。すなわち(1)スペルミン等と油脂とを含有してなる油脂組成物、あるいは(2)さらにトコフェロールまたは/およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルを含有してなる該油脂組成物、あるいは(3)スペルミン等と油脂、あるいは(4)スペルミン等と油脂とトコフェロールまたは/およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステル、のいずれかを油相とし、これと水相とを好ましくは乳化剤の存在下に乳化せしめて得られる水中油型もしくは油中水型乳化組成物である。

【0014】本発明の乳化組成物において、乳化剤は公知のもの、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、牛脂分解脂肪酸、ヤシ油分解脂肪酸、菜種油分解脂肪酸等の脂肪酸残基を有するプロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、脂肪酸モノまたはジグリセリド、ショ糖モノ、ジまたはトリ脂肪酸エステル、ソルビタンモノ、セスキまたはジ脂肪酸エステル、前記脂肪酸または脂肪酸エステルのエチレンオキシドまたは/およびプロピレンオキシド2~40モル付加物、平均重合度2~15とくに6または10のポリグリセリンモノ、ジまたはトリ脂肪酸エステル等のエステル系乳化剤を用いることができる。

【0015】また大豆レシチン、菜種レシチン、卵黄レシチン、該レシチン等から分画、濃縮されるあるいは化学合成されるホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトール、該リン脂質のリゾ体等のレシチン系乳化剤、前記脂肪酸のカリウム塩またはナトリウム塩等の脂肪酸石鹸系乳化剤、ラウリルアルコール、テトラデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のエチレンオキシドまたは/およびプロピレンオキシド2~30モル付加物等のエーテル系乳化剤も使用できる。本発明ではこれらの乳化剤の1種もしくは2種以上を適宜に利用できるが、とりわけ脂肪酸グリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルおよびレシチン

【0016】かかる乳化剤を乳化組成物全量に対して約0.1～5重量%用い、前記油脂組成物もしくはその構成成分を油相として、油相/水相=5/95～95/5（重量比、以下同じ）、なお水中油型乳化組成物の場合には好ましくは油相/水相=5/95～約60/40とし、また油中水型乳化組成物の場合には好ましくは油相/水相=約40/60～95/5とし、順相または転相乳化法により乳化せしめる。本発明の乳化組成物では、分散液滴（水中油型乳化組成物における油滴、油中水型乳化組成物における水滴）の平均粒径は約50 $\mu$ m以下、好ましくは約5～30 $\mu$ m、さらに望ましくは約5～20 $\mu$ mにしておくことにより、約50 $\mu$ mを超え60 $\mu$ m程度以上の平均粒径になると安定な乳化状態を維持しにくくなる。

【0017】なおこの乳化組成物を調製するにあたり、水相にL-アスコルビン酸、その塩、蛋白質およびペプチドからなる群より選ばれる少なくとも1種の水性成分を含有せしめることにより、該乳化組成物の抗酸化力をさらに増強させることができる。とくに蛋白質の併用は、抗酸化力の増強とともに乳化状態の安定化にも有効である。乳化組成物全体として、L-アスコルビン酸およびその塩は各0.001～10重量%、好ましくは0.05～5重量%用いればよく、また蛋白質は0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%であり、ペプチドは0.1～10重量%、好ましくは0.5～10重量%を配合する。これらの水性成分の添加量はいずれも、前記の範囲を外れて少ないと、スペルミン等の抗酸化力をより一層増強させることができず、逆に前記範囲を超えて添加量を増やしてもさらなる抗酸化力の増大は期待できない。

【0018】これらの水性成分のうち、L-アスコルビン酸およびその塩（L-アスコルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸ヘミカルシウム等）は市販品を用いればよい。また蛋白質およびペプチドは、動物または植物由来のどちらでも構わない。動物由来のものとしては、卵白、卵黄、畜乳、肉エキス、魚粉、カニミール、エビミール、フェザーミール等の蛋白質およびペプチドがあげられ、植物由来のものとしては、大豆、小麦、菜種、綿実、アマニ、サフラワー、ヒマワリ、ゴマ、落花生、ヤシ、カボック、アーモンド、クルミ等から抽出した蛋白質およびペプチドがあげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】ペプチドは、前記動植物由来の蛋白質を公知の方法すなわち酸、アルカリまたはプロテアーゼ等により加水分解し、中和、加熱、酸性沈澱、凝集、分離、濃縮等の処理を施し得られるもので、その分子量は500～50000であり、好ましくは1000～10000である。分子量が500より小さいペプチドでは本発明の所望の効果が得られず、また乳化組成物に呈味を付

い。また分子量が50000を超えると効果の面で前記蛋白質を配合する場合と差がなくなる。蛋白質およびペプチドの好ましいものとして、卵白、カゼイン、濃縮大豆蛋白、分離大豆蛋白、ツェイン、グルテンおよびこれらのペプチドを例示できる。

【0020】本発明の乳化組成物は次のようにして調製する。すなわち前記方法により調製した、スペルミン等、油脂、および要すればトコフェロールまたは/およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルを含有せしめた油脂組成物を油相とし、一方、水、あるいは水にL-アスコルビン酸、その塩、蛋白質およびペプチドからなる群より選択される1種以上の水性成分を溶解ないし分散させた水溶液を水相とし、好ましくは前記乳化剤の一部もしくは全部を該油相または該水相に添加する。このとき親油性乳化剤は油相に、親水性乳化剤は水相に、また親油性および親水性乳化剤を併用する場合には同様に各相にそれぞれ溶解させておくのがよい。

【0021】かかる油相および水相を各々、常温で、あるいは要すれば約70℃程度に加熱し、ホモミキサー、ホモジナイザー、ヒスコトロン、アジホモミキサー等の攪拌、混合機を用いて例えば回転数1000～10000rpmで10～30分間攪拌しながら、好ましくは水中油型乳化組成物のときは水相に油相を添加し、また油中水型乳化組成物のときは油相に水相を添加してそれぞれ乳化せしめる。

【0022】なお本発明の乳化組成物は、前記油脂組成物の必須構成成分すなわちスペルミン等と油脂、あるいは該成分とトコフェロールまたは/およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルを予め混合して溶解ないし分散させることなく、これを水、水性成分、乳化剤等と直接混合、乳化させても調製することができる。また前記のほかの水相成分として、必要に応じてカルボキシメチルセルロース、グアーガム、キサンタンガム、アルギン酸ソーダ、カラギーナン等の増粘ないしゲル化剤、着色剤、香料等を配合してもよい。かかる乳化組成物は、これを凍結乾燥、噴霧乾燥等の手段により固形状ないし粉末状化することも可能である。

【0023】かくしてスペルミン等と油脂と水、あるいはさらにトコフェロールまたは/およびL-アスコルビン酸脂肪酸エステルを含む該成分を乳化せしめてなる水中油型もしくは油中水型乳化組成物、さらにまたこれにL-アスコルビン酸、その塩、蛋白質およびペプチドからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む該乳化組成物が得られる（本発明の第2の抗酸化製剤）。

【0024】以上に述べたように、本発明の抗酸化製剤は、スペルミン等を油脂とともに油脂組成物（油剤）とし、あるいはさらに水とともに水中油型もしくは油中水型乳化組成物（乳剤）としたものであり、もしくはこれらにトコフェロール、L-アスコルビン酸脂肪酸エス

を配合したものであり、スベルミン等の抗酸化力を持続させ、かつ増強させることができるため、水産、畜産、飲食品、健康食品、治療食品、化粧品、医薬品、化学品（プラスチック、ゴム等）等の分野において利用が可能である。

## 【0025】

## 【実施例】

## 実施例1

大豆白絞油100gにスベルミン（シグマ社製、試薬）2重量%、大豆油を含むD- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ および $\delta$ -ミックストコフェロール（シグマ社製、試薬TYPE V）0.2重量%をエタノール10mlに溶解したものを加え、パドルミキサーを用いて3000rpmの回転数で3分間混合し、スベルミンを溶解させた。エタノールを減圧留去して得たスベルミン油脂組成物とスベルミン単品

とをそれぞれ褐色サンプル瓶に入れ、キャップをして、40℃の恒温槽で3ヵ月、6ヵ月および12ヵ月間保存した。その後、各所定期間保存した該油脂組成物とスベルミン単品とを用い、スケトウダラ肝油に対する抗酸化力を比較した。すなわちスベルミン含量がスケトウダラ肝油に対して200ppmになるようにそれぞれを添加し、なおスベルミン単品の場合にはその1/5重量の前記トコフェロールをさらに混合して、強制劣化試験（AOM試験）を行った。すなわち試料に97.8 $\pm$ 0.2℃で空気を2.3ml/秒の流速で吹き込み、一定時間毎にサンプリングし、その過酸化価（POV）を測定して、POVが100になるまでの時間を求めた。その結果を表1に示す。

## 【0026】

## 【表1】

表1 スケトウダラ肝油に対する油脂組成物の抗酸化力（単位：hr）

| 抗酸化剤の保存期間 | スベルミン油脂組成物 | スベルミン単品 |
|-----------|------------|---------|
| 調製時       | 58         | 58      |
| 3ヵ月       | 52         | 40      |
| 6ヵ月       | 50         | 35      |
| 12ヵ月      | 48         | 20      |

注）表中の数値は対象油脂の過酸化価が100になるまでの時間。

【0027】表1のデータから、本発明のスベルミン油脂組成物は長期間保存後に使用しても抗酸化力を高く維持していることが明らかになった。これに対してスベルミンそのものは経時的に抗酸化力が低下する。また後述する表2（実施例2）のデータと比較すると、トコフェロールを併用したスベルミン油脂組成物では抗酸化力が増強されていることも明らかになった。

表2 スケトウダラ肝油に対する油脂組成物の抗酸化力（単位：hr）

| 抗酸化剤の保存期間 | スベルミン油脂組成物 | スベルミン単品 |
|-----------|------------|---------|
| 調製時       | 58         | 58      |
| 3ヵ月       | 45         | 32      |
| 6ヵ月       | 38         | 21      |
| 12ヵ月      | 27         | 4       |

注）表中の数値は表1と同じ。

## 【0030】実施例2

## 【0028】実施例2

実施例1において、トコフェロールを使用せず、同様に試作し保存したスベルミン油脂組成物およびスベルミン単品を用いて、スケトウダラ肝油に対する抗酸化力を実施例1記載の方法で比較した。この結果（表2参照）からも本発明のスベルミン油脂組成物は長期間保存してもその抗酸化力の低減を抑制できることが認められた。

## 【0029】

## 【表2】

スベルミン（シグマ社製、試薬）を10重量%添加し

セリド(日清製油(株)製、商品名:ODO)100g  
にさらにDL- $\alpha$ -トコフェロール(関東化学(株)  
製、試薬)0.4重量%およびL-アスコルビン酸ステ  
アレート(小川香料(株)製、商品名:ビタミンCステ  
アレート)0.05重量%を加え、アジホミキサーを  
用いて3000rpmで5分間混合し、半透明状態の溶液  
を調製した。このスベルミジン油脂組成物を50°Cに保  
温し、ホモジナイザーを用いて攪拌しながら、テトラグ  
リセリン縮合リシノール酸エステル(坂本薬品(株)  
製、商品名:SYグリスターCR-310)を該油脂組  
成物に対し2重量%添加し、さらにL-アスコルビン酸  
ナトリウムおよび卵白ペプチド(キュービー(株)製、  
商品名:卵白ペプチドEP-1、平均分子量:110  
0)を水に対してそれぞれ0.4重量%溶解した水溶液

100mlを50°Cに加熱して順次加え、回転数:700  
0rpmで混合した後さらに、ホモジナイザーで1000  
0rpm、2分間混合してW/O型スベルミジン乳化組成  
物を試作した。

【0031】この乳化組成物とスベルミジン単品とを4  
0°Cで、3ヵ月、6ヵ月および12ヵ月間保存した。な  
お所定期間保存したスベルミジン単品は、上記と同じ方  
法でスベルミジン乳化物とした。それぞれの乳化物サン  
プルをいわし精製油に対してスベルミジン含量が200  
ppmになるように添加し、実施例1と同様の強制劣化試  
験を行い、POVが100になるまでの時間で各々の抗  
酸化力を比較した(表3参照)。

【0032】

【表3】

表3 いわし精製油に対する乳化組成物の抗酸化力 (単位:hr)

| 抗酸化剤の<br>保存期間 | スベルミジン<br>乳化組成物 | 保存後のスベルミ<br>ジンの単品乳化物 |
|---------------|-----------------|----------------------|
| 調製時           | 46              | 46                   |
| 3ヵ月           | 42              | 40                   |
| 6ヵ月           | 40              | 36                   |
| 12ヵ月          | 40              | 23                   |

注) 表中の数値は表1と同じ。

【0033】表3から、本発明のスベルミジン乳化組成  
物は長期間保存後にも抗酸化力を高く維持していること  
を認めた。乳化状態も安定であった。また後述する表4  
(実施例4)のデータと比較すると、水相成分としてL-  
アスコルビン酸ナトリウムおよび卵白ペプチドを用い  
ると抗酸化力がさらに増強されることも認められた。

【0034】実施例4

実施例3において、L-アスコルビン酸ナトリウムおよ  
び卵白ペプチドを使用せず、同様に試作し保存したスベ

ルミジン乳化組成物、および所定期間保存したスベルミ  
ジン単品を用いて同様に調製したスベルミジン乳化物  
の、いわし精製油に対する各抗酸化力を実施例3記載の  
方法で比較した。この結果(表4参照)からも本発明の  
スベルミジン乳化組成物は長期間保存してもその抗酸化  
力の低減を抑制できることが認められた。また乳化状態  
も安定であった。

【0035】

【表4】

表4 いわし精製油に対する乳化組成物の抗酸化力 (単位: hr)

| 抗酸化剤の<br>保存期間 | スベルミジン<br>乳化組成物 | 保存後のスベルミジン<br>単品の乳化物 |
|---------------|-----------------|----------------------|
| 調製時           | 46              | 46                   |
| 3ヵ月           | 39              | 31                   |
| 6ヵ月           | 35              | 15                   |
| 12ヵ月          | 30              | 2                    |

注) 表中の数値は表1と同じ。

## 【0036】実施例5

スベルミン、スベルミジンおよびプトレスシン (いずれもシグマ社製、試薬) の各15重量%、D-γ-トコフェロール (シグマ社製、試薬) 0.2重量% (いずれも油脂に対する割合) を大豆/菜種調合サラダ油 (日清製油 (株) 製) 100mlに添加し、これを、バドルミキサーで4000rpmにて3分間、十分に攪拌混合し溶解させ油脂とした。一方、分離大豆蛋白 (日清製油 (株) 製、商品名: ソルビー5000) を水に対して0.3重量%添加した水溶液に乳化剤として大豆レシチン (日清製油 (株) 製、商品名: レシチンDX) を同じく2重量%添加し水相とした。40℃に加熱した水相をホミキサー (5000rpm) で攪拌しながら、油相を20ml/分の流速で滴下した後、さらに8700rpmで3分間混

合し、O/W型混合ポリアミン乳化組成物を試作した。

【0037】この乳化組成物を60℃で6ヵ月保存したものと試作直後の同じO/W型混合ポリアミン乳化組成物とを用いて、β-カロテンの保存試験を行った。すなわちモデルジュースとして、異性化糖20重量%、クエン酸1重量%、エタノール2重量%、水77重量%、β-カロテン0.3mg%の組成物を作成し、これに各乳化組成物を0.01重量%添加して、透明ガラス瓶に入れ、30℃で2ヵ月間、保存試験を行った。経時的にサンプリングし、β-カロテンの含有量を波長450nmにおける吸光度として測定し、保存開始時の値と比べて残存率を算出した。その結果、β-カロテンの残存率は、表5のとおりであった。

## 【0038】

## 【表5】

表5 β-カロテンの消失防止力 (単位: %)

| 抗酸化剤 (乳<br>化組成物) の種<br>類 | モデルジュースの保存期間とβ-カロテン残存率 |      |      |
|--------------------------|------------------------|------|------|
|                          | 開始時                    | 1ヵ月  | 2ヵ月  |
| 保存後                      | 100                    | 70.9 | 33.3 |
| 試作時                      | 100                    | 71.0 | 34.1 |

## 【0039】比較例1

スケトウダラ肝油に対して200ppmのエトキシキン (シグマ社製、試薬) を添加し、実施例1と同様の方法で強制劣化試験を行った。その結果、POVが100になるまでの時間は10時間にすぎなかった。

## 【0040】

【発明の効果】本発明の抗酸化剤は、従来、エイコサペンタエン酸やドコサヘキサエン酸等の高度不飽和脂肪酸またはそれを含有する油脂に有効であるとされていたエトキシキンやBHTに比較して抗酸化力が極めて強

い。また、本発明に用いるポリアミン類、特にスベルミンは、二酸化炭素、酸素等により自己分解し、抗酸化力を失うが、これを本発明のように製剤化することにより、これらが改善され、長期保存による抗酸化活性の低下を抑えることができ、抗酸化力が長期間維持できるようになった。本発明の抗酸化剤は、飼料、食品、化粧品、医薬品、化学品等の分野において、特に高度不飽和脂肪酸を含むものに対して、長期間、品質の劣化を防止できる可能性がある。